

⑫特許公報(B2) 昭56-38526

⑬Int.Cl.³
C 01 B 33/18識別記号 庁内整理番号
6765-4G

⑭公告 昭和56年(1981)9月7日

発明の数 1
4,108,964
(全4頁)

1

⑮二酸化ケイ素の製造法

⑯特 願 昭52-40483

⑰出 願 昭52(1977)4月11日
公開 昭52-148500

⑱昭52(1977)12月9日

優先権主張 ⑲1976年5月11日⑳西ドイツ(D
E)⑳P 2620737.4

㉑発明者 ギュンター・クラテル

ドイツ連邦共和国デュラツハーベ
ツケン・アンベンブリツクシユト
ラーセ 10㉒発明者 エルンスト・ミュールホファー
ドイツ連邦共和国デュラツハ・ヘ
ーエンヴェーク 51㉓発明者 フランツ・シュライナー
ドイツ連邦共和国ザルツブルグ・
アルゴイシュトラーセ 16㉔出願人 ワツカー・ヘミー・ゲゼルシャフ
ト・ミット・ペシュレンクトル・
ハフツング
ドイツ連邦共和国ミュンヘン22ブ
リンツレーゲンテンシュトラーセ
22

㉕代理人 弁理士 萩野平

㉖引用文献
特公 昭31-6307(JP,B1)

㉗特許請求の範囲

1 ガス状オルガノシランおよび場合によつては
ガス状オルガノシラン以外の水を生成しながら燃
焼するガスを炎中で酸素含有ガスと反応させることによる高分散性二酸化ケイ素の製造法において、
液状オルガノシランを一定状態に保つた蒸発装置
中で、オルガノシランの蒸気圧 0.2~1.2 kg/cm²(ゲージ)、望ましくは 0.4~0.9 kg/cm²(ゲー
ジ)において、かつオルガノシランをその都度の

オルガノシランの沸点以上最高 45°C、望ましくは 20~35°C の温度において蒸発させ、蒸気の温
度を他のガスと混合するまで保持し、混合によつて生ずる混合ガスを円錐状入口を通して燃焼室
に供給し、該入口を中心に向つて回繞している環
状掃気ノズルを通して酸素含有ガスを導入し、かつ該燃焼室を間接強制冷却によつて冷却すること
を特徴とする二酸化ケイ素の製造法。

発明の詳細な説明

ガス状ケイ素化合物および場合によつては他の
水を形成しながら燃焼するガスを炎中で酸素と反
応させることによつて二酸化ケイ素を製造するこ
とは公知である(例えば、ドイツ特許第900339
号明細書参照)。この場合、出発物質として四塩
化ケイ素を用いると、望ましい結果が得られる。
しかしながら、オルガノシランを出発物質として
用いることもしばしば有利である。しかしながら、
今までには、黒ずんだ、炭素によつて汚染された生
成物のみが得られていた。

それ故、本発明の課題は、ガス状オルガノシラ
ンおよび場合によつては、ガス状オルガノシラン
以外の、水を生成しながら燃焼するガスを炎中で
酸素含有ガスと反応させることによる二酸化ケイ
素製造法において、液状オルガノシランを一定状
態に保つた蒸発装置中でオルガノシランの蒸気圧
0.2~1.2 kg/cm²(ゲージ)特に 0.4~0.9 kg/cm²(ゲージ)および最高 45°Cまでの温度、特に
20~35°Cの温度において、オルガノシランを
オルガノシランのその都度の沸点以上で蒸発させ、
蒸気の温度を他のガスと混合するまで保持し、混
合によつて生ずる混合ガスを円錐状入口を通して
燃焼室に供給し、該円錐状入口を中心に向つて回
繞している環状掃気ノズルを通して酸素含有ガス
を導入し、かつ燃焼室を間接強制冷却によつて冷
却することを特徴とする二酸化ケイ素の製造法で
ある。

本発明によつて製造された二酸化ケイ素は今ま

2

で公知の方法によつてガス状オルガノシランから製造された二酸化ケイ素に比べて、非常に高い化学的純度を示し、炭素含有不純物を含まないことが画期的に示された。

本発明による方法においては、オルガノシランとしては、今までの公知の方法においてもガス状オルガノシランおよびオルガノシラン以外の他の水を発生しながら燃焼するガスと酸素との炎の中での反応による二酸化ケイ素の製造にオルガノシランとして用いられ得た全てのオルガノシランを用いることができる。特に、ケイ素又はケイ素の合金と塩化メチルとの反応によつて得られるオルガノシランおよびテトラメチルシランがこれに該当する。ケイ素又はその合金と塩化メチルとの反応によつて得られるオルガノシランの例としては、¹⁵ メチルトリクロルシラン、メチルジクロルシラン、ジメチルジクロルシランおよびトリメチルクロルシランならびに対称形一ジメチルジクロルジシランが挙げられる。特に入手されやすいために、もしくは他のものが収益の点で用いられないもので、²⁰ 特に望ましいものはメチルトリクロルシランである。種々のオルガノシランの混合物も用いられることができる。

オルガノシランの蒸気圧は 0.2 ~ 1.2 kg/cm² (ゲージ)、特に望ましいのは 0.4 ~ 0.9 kg/cm² (ゲージ) である。また蒸気の温度はオルガノシランのその部度の沸点以上 (760 mm Hg) で最高 45 °C、好ましくは 20 ~ 35 °C である。この蒸気圧および温度条件はオルガノシランを円滑かつ定的に蒸発させ、そしてオルガノシランの熱分解反応を正確に制御し炭素の遊離を防止するために必須のものである。オルガノシランのこの温度は、シランが他の、水を生成しながら分離するガスと混合するまで保持される。このためには、ガス状オルガノシランを導入する蒸発装置と炎を生ずるバーナーとの間の管路を少くとも部分的に断熱材によって熱の輻射から保護する、又は該管路の内容物を被覆によって所望の温度に維持することが合目的である。こここの被覆内の伝熱媒体としては例えば、95 ~ 100 °C の温度を有する熱水又は 1.5 kg/cm² (ゲージ) までの水蒸気を用いることができる。液状オルガノシランがガス状オルガノシランに変化する蒸発装置の熱伝達面の加熱は同様に熱水又は水蒸気によつて行うことができ

る。

ガス状オルガノシラン以外の他の、水を発生しながら燃焼するガスとしては、本発明の方法においては、今まで公知の方法においてガス状ケイ素化合物と酸素との反応による二酸化ケイ素の製造に用いられ得た、ガス状オルガノシラン以外の、水を生成して燃焼する全てのガスを用いることができる。例えば、水素、水性ガス、石炭ガス、メタン、プロパンおよびガス状メタノールがこれに該当する。この水を発生しながら燃焼するガスを、¹⁰ 1つには全ての S₁-Cl結合の加水分解を行ひ得るように、特に反応炎中で 1100 °C の高温が得られるように、オルガノシランに供給しなければならない。

酸素含有ガスとしては、純粋な状態および、少くとも 1.5 容量%までの酸素を含有する酸素混合物の状態の酸素が用いられ、この場合窒素のような不活性ガスが混合される。空気を用いることもしばしば有利である。

²⁰ オルガノシラン、水を発生しながら燃焼するガスおよび酸素含有ガスは、既にバーナーの 1 部となつてある装置部分でしばしば混合される。

このオルガノシランガス混合物は蒸発器 (図示せず) から加熱された管によつて供給されるが、²⁵ その管の最後の部分が図示されている。オルガノシランと他のガスと例えば空気との混合物はバーナー 1 内に導入される。バーナー 1 は燃焼室 2 に通じる円錐状入口 5 を備えている。この入口の内径は約 5.0 mm である。バーナーオリフィスは内径 0.2 ~ 2 mm の環状掃気ノズル 3 によつて取巻かれており、このノズルを通して追加の空気がオリフィスに吹込まれる。バーナーの下方には燃焼室 2 があり、この室内で二酸化ケイ素が生成する。オルガノシランが高分散性ケイ酸に変化する反応によつて生じる多量の熱は間接強制冷却により排除される。そのため燃焼室は冷却ジャケット 4 によつて取巻かれており、外部から例えば空気によるかまたは被覆冷却により燃焼室を冷却することができる。個々のガス成分の容量比は決定的な意味を有さない。酸素は、ドイツ特許公告第 900339 号による方法と同様に、本発明における方法においても少くとも 5 重量%過剰に用いられる。一般に、10 ~ 50 重量%の過剰が適当である。酸素含有混合ガスの 5 ~ 15 重量%、望ましくは 10

重量%過剰量が、反応室において吸気口を中心に向つて囲繞している環状掃気ノズルによつて更に別に供給される。燃焼によつて水を生ずるガスに対するオルガノシランのモル比は一般には、1：0～1：12、望ましくは1：3～1：45まで5の範囲にある。

本発明によつて製造された二酸化ケイ素は一般に、1ミクロン以下の粒度および少くとも $5\text{ m}^3/\text{g}$ ～ $400\text{ m}^3/\text{g}$ までの表面積を有する。これは、有極性および無極性液体の濃厚化用ならびに特にオルガノポリシロキサンエラストマー用の凝縮充填剤としてとりわけ適している。このオルガノポリシロキサンエラストマーとしては、加熱するとペルオキシド結合によつて架橋し得る物質からなるもの、室温において架橋し得る云わゆる1成分系又は云わゆる2成分系から成るもの、又は脂肪族系多重結合にSiと結合した水素が付加することによつて架橋し得る物質から成るもののが問題になる。

実施例 1

1.5 kg/cm^2 (ゲージ) の圧力を有する膜板ピストンポンプによつて、メチルシラン $28\text{ kg}/\text{時間}$ を蒸発装置中に送入する。蒸発装置は加熱面とも呼ばれる発熱面を有しており、これは 0.5 kg/cm^2 (ゲージ) の水蒸気によつて熱せられる 0.5 mm の広さを有している。水蒸気流は蒸発装置中のメチルトリクロロシランの蒸気圧により操縦される制御器(サムソン制御器)によつて、液状オルガノシランの一定の液面高さおよびメチルトリクロロシランの 0.5 kg/cm^2 (ゲージ) の圧が常に保持されるように調節される。温度は約 78°C になる。

蒸発装置とバーナーとの間の管路は、 0.5 kg/cm^2 (ゲージ) の水蒸気が中を流れる被覆によつて、熱せられ、更に温度が保持されるように、制御器を備えている。

バーナーにおいては、メチルトリクロロシラン $28\text{ kg}/\text{時}$ が、水素 $15\text{ Nm}^3/\text{時}$ および空気 $105\text{ Nm}^3/\text{時}$ と混合され、円錐状吸気口を通つて燃焼室に供給される。バーナーノズルは鋭角の縁を有する薄壁から成つていて、この内径は 50 mm である。

バーナーノズルに向けて空気流 $8\text{ Nm}^3/\text{時}$ がバーナーノズルを囲繞する 0.5 mm の薄い幅の環状掃気ノズルから供給される。

60 cm の直径と 350 cm の長さを有する反応室は 5 cm の間隔において、固定された被覆によつて囲繞されている。この間隙を通つて、 20°C の空気が $200\text{ m}^3/\text{時}$ 吸收される。

1ミクロン以下の粒度および、BET法で測定すると、 $207\text{ m}^3/\text{g}$ の表面積を有し実質的に炭素を含有せず透明度の高い二酸化ケイ素が得られる。

実施例 2

$15\text{ Nm}^3/\text{時}$ の水素の代りに、 $1.2\text{ Nm}^3/\text{時}$ のプロパン、および $105\text{ Nm}^3/\text{時}$ の空気の代りに $125\text{ Nm}^3/\text{時}$ の空気をバーナー中で、メチルトリクロロシラン $28\text{ kg}/\text{時}$ と混合すること、およびバーナーノズルの内径が 50 mm ではなく 270 mm であること以外は、実施例1で記述した方法をくり返した。

1ミクロン以下の粒度および $196\text{ m}^3/\text{g}$ の表面積(BET法で測定)をする実質的に炭素を含有しない二酸化ケイ素が得られた。

実施例 3

$28\text{ kg}/\text{時}$ のメチルトリクロロシランの代りに $30\text{ kg}/\text{時}$ のジメチルジクロロシラン、 $15\text{ Nm}^3/\text{時}$ の水素の代りに $1.2\text{ Nm}^3/\text{時}$ のプロパン。および $105\text{ Nm}^3/\text{時}$ の代りに $125\text{ Nm}^3/\text{時}$ の空気を、ガス状ジメチルジクロロシランとバーナー中で混合すること、ならびにバーナーノズルの内径が 50 mm でなく 70 mm であること以外は実施例1で述べた方法をくり返す。

1ミクロン以下の粒度および $189\text{ m}^3/\text{g}$ の表面積(BET法で測定)を有する実質的に炭素を含有しない二酸化ケイ素が得られる。

実施例 4

$30\text{ kg}/\text{時}$ のジメチルジクロロシランの代りに $15.5\text{ kg}/\text{時}$ のメチルトリクロロシランと $10\text{ kg}/\text{時}$ のテトラメチルシランの混合物を用いること、および $125\text{ Nm}^3/\text{時}$ の代りに $140\text{ Nm}^3/\text{時}$ の空気をバーナー中でオルガノシランの混合物と混合すること以外は、実施例3で述べた方法をくり返す。

1ミクロン以下の粒度および $123\text{ m}^3/\text{g}$ の表面積(BET法で測定)を有する実質的に炭素を含有しない二酸化ケイ素が得られる。

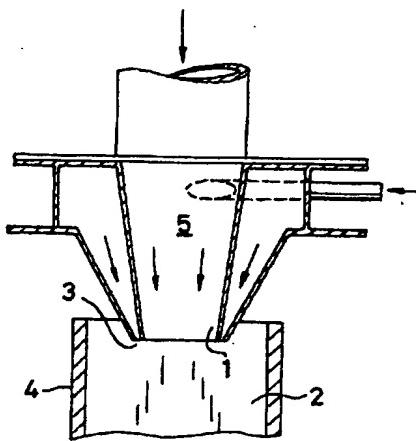
図面の簡単な説明

第1図は本発明方法を実施する装置の部分断面

7
正面図であり、第2図はその平面図である。……ノズル、4……冷却ジャケット、5……円錐
図中符号、1……バーナー、2……燃焼室、3……状入口。

8

第1図



第2図

